

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-25792

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月30日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	A			
B 4 1 J 2/01				
2/21				

B 4 1 J 3/ 04 1 0 1 Z
1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-162092	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成6年(1994) 7月14日	(72) 発明者	阿部 力 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
		(72) 発明者	松尾 圭介 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び装飾アルミ板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 混色、走査ムラ、画像ツブレがなく、充分な色濃度を有する画像を備えた装飾アルミ板を提供する。

【構成】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる板もしくは箔の表面に形成される陽極酸化被膜に対し、インクジェット記録方式により画像を形成する装飾アルミ板の製造方法であって、前記陽極酸化被膜を脱水及び活性化処理し、前記陽極酸化被膜の所定の位置にインク滴を飛翔させ、記録ヘッドの複数回の走査により間引き画像を複数回記録し、前記陽極酸化被膜から、付着したインクに含まれる染料を陽極酸化被膜中に染着させ、該インク滴に含まれる余分な成分を除去する工程を有することを特徴とする装飾アルミ板の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる板もしくは箔の表面に形成された陽極酸化被膜に対し、インクジェット記録方式により、インク吐出口を備えた記録ヘッドから少なくとも1色以上のインク滴を付与して画像を形成する画像形成方法であって、

(1) 前記陽極酸化被膜を脱水及び活性化処理する第1の工程、

(2) 前記脱水及び活性化処理された陽極酸化被膜の所定の位置に前記記録ヘッドの吐出口より画像信号に応じてインク滴を飛翔させ、前記記録ヘッドの複数回の走査により間引き画像を複数回記録することにより所望の画像を形成する第2の工程と、

(3) 前記記録画像を形成した陽極酸化被膜から、そこに付着したインクに含まれる染料を陽極酸化被膜中に染色させ、該インク滴に含まれる余分な成分を除去する第3の工程を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記第2の工程において、間引き画像は、記録ヘッドの各走査で記録されるドットが陽極酸化被膜上で連続しないように記録される請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 前記第2の工程において、先に付与されたインク滴に隣接して次のインク滴を付与する際、先のインク滴中の蒸発成分が蒸発した後で、次のインク滴を付与する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 前記第2の工程において、先に付与されたインク滴に重ねて次のインク滴を付与する際、先のインク滴中の蒸発成分が蒸発した後で、次のインク滴を付与する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項5】 多色インクを用いて画像を形成する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記第1の工程及び第3の工程の少なくとも一方における陽極酸化被膜に対する処理が、加熱処理を含む請求項1乃至5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 前記第1の工程及び第3の工程の少なくとも一方における陽極酸化被膜に対する処理が、電磁誘導処理を含む請求項1乃至5に記載の画像形成方法。

【請求項8】 前記第1の工程及び第3の工程の少なくとも一方における陽極酸化被膜に対する処理が、乾燥気体の吹きつけ処理を含む請求項1乃至5に記載の画像形成方法。

【請求項9】 前記第3の工程が水洗処理を含む請求項1乃至5に記載の画像形成方法。

【請求項10】 インクジェット記録方式が、バブルジェット記録方式である請求項1乃至9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる板もしくは箔の表面に形成された陽極酸化被膜に対し、インクジェット記録方式により、インク吐出口を備えた記録ヘッドから少なくとも1色以上のインク滴を

付与して画像を形成する装飾アルミ板の製造方法であって、

(1) 前記陽極酸化被膜を脱水及び活性化処理する第1の工程、

(2) 前記脱水及び活性化処理された陽極酸化被膜の所定の位置に前記記録ヘッドの吐出口より画像信号に応じてインク滴を飛翔させ、前記記録ヘッドの複数回の走査により間引き画像を複数回記録することにより所望の画像を形成する第2の工程と、

(3) 前記記録画像を形成した陽極酸化被膜から、そこに付着したインクに含まれる染料を陽極酸化被膜中に染色させ、該インク滴に含まれる余分な成分を除去する第3の工程を有することを特徴とする装飾アルミ板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルミニウム又はアルミニウム合金の板もしくは箔を有する被記録材、例えばネームプレート、表示板、建築用壁材、車両用パネルや各種部品、食器、アルミ缶、室内装飾用パネルなどに、文字、図形パターン、絵等を記録するための画像形成方法及び装飾アルミ板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録による被記録材としては、紙が主流であり、紙以外では、少なくとも一方の面に特殊処理によりインク吸収性が付与された層が設けられたプラスチックフィルム等に限定されていた。これは、インクジェット記録装置が事務用として主に用いられているため、情報媒体としての紙に記録されることが多かったこと、更にはインク滴を飛翔させ、これを被記録材に付着させるというインクジェット記録方式の性質上、被記録材にインクの吸収性と定着性が要求されることによると考えられる。

【0003】 このような状況下で、インクジェット記録装置の高速化、高機能化に伴い、インクジェット記録の紙やプラスチックフィルム等以外の素材からなる被記録材への応用が注目されつつある。そのなかで、アルミニウムまたはその合金等の金属素材へのインクジェット記録は、印刷等に代わる金属素材へのより簡便な記録法を提供できるだけではなく、金属素材からなる文字、模様、絵などが施された記録物の用途の拡大をも促進するものと期待されている。

【0004】 多種多様な分野や用途において利用されている金属素材としてアルミニウムまたはその合金が挙げられる。なかでも、アルミニウムの表面に陽極酸化被膜、いわゆるアルマイト被膜を形成し、アルミニウムの耐食性、表面強度及び装飾性を向上させたものは、建材、食器、電子機器のパネル等に、またこの被膜の良好な熱放散性を利用した放熱板等に古くから利用されている。特に、アルマイト被膜は染色性が良いことから、ア

アルマイト被膜を有する部材は、装飾された壁板材や戸扉用の部材、あるいは美術的な装飾品自体としても利用されている。更に、各種のパーソナルなネームプレートなどとしての用途も広い。

【0005】アルマイト被膜（陽極酸化被膜）への着色、あるいは記録方法としては、写真焼付け法が主流である。この方法は、色毎に、レジストの塗布、露光、現像、所定色の記録液（染料）への浸漬及びレジストの剥離という一連の工程を繰り返して多色記録液によるカラー画像を形成するものである。

【0006】陽極酸化被膜を形成したアルミニウムまたはその合金からなる素材への記録に従来用いられている写真焼付け法では、工程数が多く、繁雑でありまた時間もかかるものであり、記録液の色数が増加すればする工程数や処理時間が大きく増大する。従って、大量の素材を処理するには限界があった。

【0007】そこで、高速でのカラー記録が可能であるインクジェット記録法をこれに適用すれば、処理時間を大幅に短縮して生産性を更に向上させることが可能となり、また写真焼付け法に必要なレジスト、現像液、洗浄液等が不要となり、大幅コストの低減化が図れる。さらに、使用後の現像液や洗浄液等の廃液による環境汚染やその処理という問題も解決できる。

【0008】インクジェット記録のアルマイト被膜への適用については、例えば、特開昭62-115074号公報や特開平3-147883号公報に開示されている。これらの公報に記載の方法では、従来のインクジェット記録法がアルマイト被膜を有する板材に直接適用されただけのものに過ぎない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】インクジェット記録においては、被記録材におけるインクの吸収性及び定着性が特に重要とされ、定着性が悪いと、先に付与されたインク滴と、後に付与されたインク滴とが混色して所望の色再現性や鮮明性が得られなくなる。また、被記録材表面の濡れが悪いと、表面でインクがはじかれてしまうので、良好な画像が得られない。

【0010】ところが、上述したようなアルマイト被膜では、インクの濡れ性、インク吸収性及びインク定着性という点において必ずしも充分なものではなく、単にインクジェット記録をアルマイト被膜に直接適用しても以下のような問題が生じ、必ずしも実用的とはいえない。

【0011】アルマイト被膜に付与されたインクのほとんどは陽極酸化被膜には吸収されず、その表面でインク滴同士が混色し、画像がぼやけてしまう。更に、アルマイト被膜ではインク定着性が悪く、インクジェット記録装置内における被記録材の搬送や記録位置の制御等に係わる各種ローラーがインクの未定着部分に接触することによってローラーのすれ跡が記録面に表われて、記録画像を損なってしまう。

【0012】一方、従来よく知られたアルマイト用染料をインクの成分として用いてインクジェット記録を行った場合でも、アルマイト被膜表面への充分な着色はできず、特に濃色で充分な色彩が得られないという欠点がある。

【0013】更には、通常のインクジェット記録においては、印字スピードを上げるため、多数のノズルを備えた記録ヘッドにより同時に記録を行うが、未定着の状態で記録すると、先に書いたラインのインクが後に書いたラインのインクに引っ張られライン毎に濃度の濃い部分が発生するというスジムラが発生する欠点もある。

【0014】従って、インクジェット記録方式による高速カラー記録を、紙等の従来用いられてきた素材以外のものからなる、例えばアルマイト被膜等の金属などの被記録材に直接適用することは、実用的とはいえない。

【0015】一方、製缶用やロット番号の印刷用のインクジェット記録装置は実用化されているが、油性インクを用いるものや、顔料系のインクを用いるものが多く、高精細な画像を形成するために必要な小径のインク滴が飛ばせなかったり、ノズルを高密度で配置すると、目詰りし易く、適用できる分野が限定されており、より高精細な画像を記録するには実用的とはいえない。また、これらの用途でのインクジェット記録装置では、ノズルの加工精度が充分でなく、数本/mm程度までしかノズル密度を上げることができず、画像の高精度化が困難で、装飾用への応用とした際の画像品位には問題がある。従って、この分野でのインクジェット記録法をアルマイト被膜の記録に適用することも実用的とはいえない。

【0016】以上述べたように、従来のインクジェット記録法をアルミニウムまたはその合金のアルマイト被膜に単に適用しただけでは、以下に挙げるような問題がある。

【0017】1) 各色間の混色（ブリーディング）が発生し、画像がぼやける。

【0018】2) 各記録ヘッドの記録走査のラインムラが発生する。

【0019】3) 未定着のインクが装置内の搬送ローラー等に転写し、ゴースト画像及び画像潰れが発生する。

【0020】4) カラーインクのアルマイト被膜への染色性が悪く、印字後の水洗により画像濃度が低下して薄いものになってしまう。

【0021】そこで本発明は、これらの問題に鑑みなされたもので、その目的とするところは、アルミニウム陽極酸化被膜（アルマイト被膜）にインクジェット記録方式を採用して、混色、走査ムラ、画像ツブレ等がなく、充分な色濃度を有するなど優れた画像性能を備えた記録画像を形成する技術に必要な画像形成方法及び装飾アルミ板の製造方法を提供することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本

発明によって達成される。

【0023】本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる板もしくは箔の表面に形成された陽極酸化被膜に対し、インクジェット記録方式により、インク吐出口を備えた記録ヘッドから少なくとも1色以上のインク滴を付与して画像を形成する画像形成方法であって、

(1) 前記陽極酸化被膜を脱水及び活性化処理する第1の工程、(2) 前記脱水及び活性化処理された陽極酸化被膜の所定の位置に前記記録ヘッドの吐出口より画像信号に応じてインク滴を飛翔させ、前記記録ヘッドの複数回の走査により間引き画像を複数回記録することにより所望の画像を形成する第2の工程と、(3) 前記記録画像を形成した陽極酸化被膜から、そこに付着したインクに含まれる染料を陽極酸化被膜中に染着させ、該インク滴に含まれる余分な成分を除去する第3の工程を有することを特徴とする画像形成方法であり、前記第2の工程において、間引き画像は、記録ヘッドの各走査で記録されるドットが陽極酸化被膜上で連続しないように記録され、前記第2の工程において、先に付与されたインク滴に隣接して次のインク滴を付与する際、先のインク滴中の蒸発成分が蒸発した後で、次のインク滴を付与し、前記第2の工程において、先に付与されたインク滴に重ねて次のインク滴を付与する際、先のインク滴中の蒸発成分が蒸発した後で、次のインク滴を付与し、多色インクを用いて画像を形成し、前記第1の工程及び第3の工程の少なくとも一方における陽極酸化被膜に対する処理が、加熱処理を含み、前記第1の工程及び第3の工程の少なくとも一方における陽極酸化被膜に対する処理が、電磁誘導処理を含み、前記第1の工程及び第3の工程の少なくとも一方における陽極酸化被膜に対する処理が、乾燥気体の吹きつけ処理を含み、前記第3の工程が水洗処理を含み、インクジェット記録方式がバブルジェット記録方式であることを含む。

【0024】又、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる板もしくは箔の表面に形成された陽極酸化被膜に対し、インクジェット記録方式により、インク吐出口を備えた記録ヘッドから少なくとも1色以上のインク滴を付与して画像を形成する装飾アルミ板の製造方法であって、(1) 前記陽極酸化被膜を脱水及び活性化処理する第1の工程、(2) 前記脱水及び活性化処理された陽極酸化被膜の所定の位置に前記記録ヘッドの吐出口より画像信号に応じてインク滴を飛翔させ、前記記録ヘッドの複数回の走査により間引き画像を複数回記録することにより所望の画像を形成する第2の工程と、(3) 前記記録画像を形成した陽極酸化被膜から、そこに付着したインクに含まれる染料を陽極酸化被膜中に染着させ、該インク滴に含まれる余分な成分を除去する第3の工程を有することを特徴とする装飾アルミ板の製造方法である。

【0025】本発明の画像形成方法及び装飾アルミ板の

製造方法によれば、アルミニウムまたはその合金の板もしくは箔の表面に形成された陽極酸化被膜に対し、インク滴の付与前において上記脱水及び活性化処理を行うことによりインクの染着性が向上し、更にインクの付与を間引き画像として記録ヘッドの各走査間でドットを連続しない様に形成し、複数回記録する際に先に付与したインク滴に隣接してインク滴を付与する際は、先に付与したインク滴と少なくとも重なる領域がほぼ完全に定着し、インク中の染料を染着させてから隣接する箇所にインク滴を付与し、先に付与したインク滴に重ねてインク滴を付与する際は、先に形成したドットがほぼ完全に定着しインク中の染料を染着させてから次のインク滴を重ねることにより、インク滲みのない画像が形成され、最終的に陽極酸化被膜に優れた画像性能を有する記録画像を形成することができる。

【0026】

【実施例】本発明における被記録材は、アルミニウムまたはその合金の板もしくは箔の表面に形成された陽極酸化被膜を有する。なお、該被記録材はアルミニウムまたはその合金以外の素材からなる部分、例えばクラッド材のような各種素材(基材)上にアルミニウムまたはその合金の箔を積層した構成のものであっても良い。

【0027】本発明に用いるアルミニウムまたはその合金としては、陽極酸化被膜の形成性が良いものであれば特に制限なく利用でき、例えば、JIS-1050等の純アルミニウム系の板材または箔、Mgを含有した合金等のアルマイト用のアルミニウム合金からなる板材や箔等が利用できる。

【0028】ソリ、バリ等の所望としない変形が発生しないようにしてプレス機等により所定の形状やサイズとされた素材のアルミニウムまたはその合金の板もしくは箔の陽極酸化被膜が形成されて画像形成面となる面には、必要に応じて、記録の際における良好な画像形成のために、機械的方法あるいは化学的研磨等により、その表面性を調節する処理を施すのは好ましい。

【0029】これは表面の粗さを調整することにより、光沢状から白色状へとさまざまな表面状態のものを選択でき、これらを選択することにより、金属らしさを強調したり、より紙等の記録に近づけた画像とすることができ。

【0030】この表面処理に用いる処理方法としては、ショートブラストのようにピーズ状の研磨材を表面に吹き付ける機械的加工方法やエッチング液を用いた化学的方法等が利用できるが、被記録材をエッチング液に浸漬した際のガス発生、粒界の存在によって外周に陵をとまった凹凸部を効果的に形成できる化学的研磨法が好ましい。

【0031】また、素材の陽極酸化被膜が形成される面には、更に必要に応じて、一般的に行われている脱脂処理、酸洗浄処理が施された後、例えば硫酸浴中での電解

陽極酸化法により陽極酸化被膜が形成され、水洗処理される。陽極酸化被膜の膜厚は、例えば5～25 μm とされる。

【0032】図1にアルミニウムまたはその合金の陽極酸化被膜の構造を模式的に示す。アルミニウムまたはその合金からなる基部4の表面に形成された陽極酸化被膜1は、多数のセル3から構成されており、各セルのほぼ中心にはボア（微細孔）2が形成されている。このボア2底部は基部4との境界部にある酸化被膜のバリアー層5により構成される。

【0033】そこで、ボア2の径が大きいほど、染着性、インク受容性が高くなり、またボア2が深いほどインク受容性が高くなるので、陽極酸化処理における電解条件としては、このような状態のボアを形成できる条件を選択して用いるのが好ましい。

【0034】より高温での、あるいはより高濃度の電解液を用いた処理によってボア2の径や深さを拡大することができるが、バリアー層5の厚みが薄くなると素材自体の耐食性の低下を引き起こすので、これらの要件を考慮して電解条件を設定するとよい。

【0035】例えば、電解液組成として、硫酸の10～30%重量比溶液を準備し、陰極としてSUS板、陽極に前記前処理を施し、陽極酸化処理前に脱脂処理、水洗及びスマット除去処理を施したアルミニウム板をセットして、浴温を約25℃にコントロールし、かつ良く攪拌される電解槽にて、電流密度を60～300mA/m²で、必要膜厚を得るまで所定時間陽極酸化する。その後、電解槽から取り出し、充分水洗し、乾燥後、保管する。

【0036】また、前記電解処理を2段階に分割して、第1段で大型のボアが形成される条件を採用し、第2段で小型のボアが形成される条件を採用して、バリアー層を基部側に成長させて耐食性を上げる方法も有効である。この場合、第2段の処理は第1段と同一浴内で行っても良いし、第1段とは別の浴で行ってもよい。バリアー層を成長させるには、ホウ酸系の電解液を用いることも有効である。

【0037】以上のようにアルミニウムまたはその合金の板もしくは箔からなる部分の表面に陽極酸化被膜からなる画像形成面を形成して得た被記録材は、必要に応じて保存された後、本発明の画像形成方法における第1の工程で処理される。

【0038】なお、被記録材を保存する場合には、その保存状態が画像形成走査に与える影響も大きいので初期の目的に合うように保存状態を管理することが好ましい。図1で説明したように、陽極酸化被膜はボアを有する多数のセルによって構成されており、このボアが存在によりインクが被膜中に吸収され記録が可能となる。ところが、陽極酸化被膜を大気中などのような水（水蒸気）と酸素を含む雰囲気中に放置しておくと、被膜に、

水及び酸素との反応により水酸化物が形成され、これがボア中にできるとボアが狭くなったり、封鎖されてしまい、反応が進むと、被膜中のほとんどのボアが封鎖された状態となる。ボア容積の減少や封鎖は、インク受容性（インク吸収性）を減少させ、ニジミや混色の発生による画像品位の劣化が起き易くなるという問題を生じる。従って、被記録材の保管にあたっては、水分や酸素を遮断することが好ましい。被記録材の保管方法としては、窒素ガスを流して窒素ガス雰囲気を形成できる容器内での保存や、シリカゲル等の防湿剤や脱酸素剤を入れて乾燥空気の雰囲気を形成できる容器内での保存や、外気を遮断することが好ましい。

【0039】保存方法の一例を図2～4に示す。図2は、窒素ガスの吹き込み用の管（N₂ブロー管）33がセットされた保存箱32で、箱内を窒素置換し、被記録材31を保存するものである。図3のものは、樹脂製の袋34内に被記録材とともに脱酸素剤35を封入して密閉し、保存するものである。図4の保存方法は、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の酸素や水蒸気が透過しないフィルム36-1とその表面に形成された粘着層36-2からなる粘着テープ36で、アルミニウムまたはその合金からなる基部31-2上に形成された陽極酸化被膜31-1の表面を覆って密封し、大気との接触を遮断して保存する方法である。

【0040】本発明の画像形成方法における第1の工程では、被記録材の画像形成面を構成している陽極酸化被膜の乾燥、活性化処理が施される。

【0041】この処理によって、アルミニウム陽極酸化被膜は、その被膜形成時に外表部に形成されるベーマイト（boehmite：AlO(OH)）及び γ -Al₂O₃に吸着された水分が脱水縮合し、活性化ポイントが形成され。この活性化ポイントは空気中の水分と反応し、すぐに元の状態に戻ろうとするため、記録工程の直前で行うことが重要である。この活性化ポイントが形成されると、インク中に含まれる染料の反応基がこのポイントで結合し、染着性が高まる。また、インク中の水分も吸収され、インクを受容量も高まるという優れた作用効果がある。

【0042】この第1の工程には、加熱処理、電磁誘導処理または乾燥空気の吹き付け処理等が利用できる。乾燥空気にはH₂、O₂等の活性ガスを混入されても良い。また、コロナ放電により帯電処理する方法も利用できる。

【0043】具体的には、例えば、60℃に加熱した乾燥空気を約20リットル/minで、20cm×5cmの開口部を通してアルミニウム陽極酸化被膜に吹き付ける。このアルミニウム陽極酸化被膜の形成されたアルミニウム板は上記開口部を約30cm/minの速度で通過させ、インクジェット記録部へ搬送される。また、外気温やアルミニウム板が低温であると効果が充分発揮さ

れないため、前記搬送用のトレイにプレートヒート用加熱ヒーターを設け、予備的に約60℃程度まで加熱を行うことが好ましい。

【0044】第1の工程での処理が終了したところで、被記録材にインクジェット記録(第2の工程)が行われる。第2の工程でのインクジェット記録には通常の紙などの被記録材に適用されている記録装置や記録方式が利用できる。

【0045】インクはインクジェット装置を効果的に作動させる目的で、水、染料の他に揮発性溶剤や不揮発性溶剤を含んでいる。

【0046】又、記録濃度を上げる為には記録面で染料の染着されていない領域を減らすことが必要である。例えば、図6(a)、(b)に示すように、360dpiの記録条件ではインク滴の径は約100μmが適当であり、インク滴間距離70.5μmからすると、インク滴21同志がアルミニウム23上に形成された陽極酸化被膜22上で重なり合う様にドットを形成する。

【0047】これに対し例えば、図7(a)、(b)に示すように、360dpiでインク滴の径を70.5μmにすると表面に染色されない領域が残ってしまう。

【0048】この様に染色されない領域が残ってしまうと、いくら各ドットの染料濃度を上げてても画像としての濃度は不十分となってしまふ。

【0049】よって、図6(a)、(b)の様な関係になる様にドットを形成することになる。

【0050】ところで図6(a)、(b)の様なインク滴の状態では複数のドットが形成されると、陽極酸化被膜22には、紙や布あるいは下地に吸収性のある構造の被記録材とは異なり、インク浸透性がないので表面に着弾したインクはインクの持つ表面張力によってインク滴が合体しようとする力が働く。

【0051】つまり、図8(a)の状態から図8(b)の状態となる。

【0052】この状態から揮発性溶剤が揮発していくと、染料濃度が上がった状態のインクが残されるが、これも表面張力により中心部に凝集してくる(図8(c))。これがさらに進むと、図8(d)の様に中心部に染料が多く、外側にいくにつれ染料の少ない画像となり、さらに中心部には不揮発性溶剤が凝集して残る場合がある。

【0053】これは単色の場合は、濃度ムラとなり画像品位を落とすものであり、又カラーの場合は、隣接して形成された異なる色のインクがブリーディングを起こしてしまうということになる。

【0054】又インク滴の重ね打ちを行なう場合は、図9に示す様にインク滴の体積が増大してしまい、無染色領域までもが図9(b)の様に染色されてしまうといったインクあふれが生じてしまう。

【0055】そこで、本発明では図10(a)～

(f)、図11(a)～(f)に示す様に、先に着弾したインク滴の揮発性溶剤がほぼ揮発してから(図10(a)～(c))、次のインク滴を着弾させることにより(図10(d)～(f))、上述の様な濃度ムラやブリーディングは発生しない。

【0056】これは図12で示す様な間引き画像を複数回記録することで達成できる。

【0057】すなわち、1パス目には各ブロック内のノズルN1、N3を同時に駆動して奇数列目を印字し、2パス目にはノズル、N2、N4を同時に駆動して偶数列目を印字し、3パス目にはノズルN2、N4を同時に駆動して奇数列目を印字し、4パス目にはノズルN1、N3を同時に駆動して偶数列目を印字する。

【0058】これにより、同一パス内のドット間隔は2ドット分離れるので(図中DB)、同一パス内及び各パス間のドットによる滲みは防止できる。

【0059】カラーの場合は、これを1色が定着した後で他の色を同様にくり返すことで達成できる。

【0060】この場合、色間のズレを防止する為に、多色のレジ合わせは公知の手段である。メカ的又は電気的手法で行なえば良い。

【0061】次にインクについて説明する。

【0062】インクは、所期の目的が達成できるものであれば特に制限されないが、陽極酸化被膜の染着性の良い色材(染料)を用いたインクがより好ましい。すなわち、アルミニウムまたはその合金の陽極酸化被膜では、アルミニウムまたはその合金側を陽極として硫酸等の電解液中で直流または交流での電解処理が行われて酸化被膜が形成されるため、該被膜は、電解酸化反応における脱水縮合過程でアルミニウムまたはその合金がその酸化物に変化する際に生じる多種の中間生成物がなお含有された状態にある。この中間生成物は反応性に富んだものであり(例えばペーナイト)、このような中間生成物との反応性の高い染料を用いることで、染着性を向上させることが可能となる。このような染料としては、例えば、アニオン性基の少なくとも一種を有する染料を挙げることができ、特に、カルボキシル基及び/またはスルホン基を有する染料が好ましい。

【0063】インクのpHは酸性側より、アルカリ性側にあることが好ましい。これは、被膜が陽極側で形成されること及びアルカリ側で溶解され易いことなどによるものと考えられる。

【0064】更に、インクの溶剤成分としては、初期の目的が達成できるものであれば制限されないが、紙等に用いる従来のインクジェット記録用インクに利用されているグリセリンや分子量の高いグリコール類等の不揮発性溶剤は、例えば図5に示すように揮発性溶剤が蒸発した後画像形成面に残される。

【0065】図5に不揮発性溶剤を含んだインクの蒸発量を経時的に表わす線図を示す。図5は、60℃の乾燥

条件下でシャーレに入れたインクの蒸発量を示すもので、縦軸が蒸発量、横軸が時間を示す。まず、60℃においてインクを入れると揮発性成分が蒸発し、その蒸発速度に従って蒸発量が増加するが、揮発成分が完全に蒸発し不揮発成分だけが残ると、インク量は変わらず一定となる。これが、セルに受容される量以上であると、まわりのインク滴が相互に混じり合いブリードしてしまい、画像品質が劣化してしまう恐れがある。

【0066】紙や布、あるいは画像形成面の下地が溶剤の吸収性を有する構造の被記録材では、これらの不揮発性溶剤が下地へ浸透するので表面層の画像を構成している染料への影響はなく、あるいは無視できる程度に小さい。これに対して、アルミニウムまたはその合金の表面に形成された陽極酸化被膜では、紙等を用いた場合における不揮発性溶剤の下地方向への浸透は起きないので、これらが被膜中に残存して、混色、ニジミ、ブリード等の原因となる場合がある。水と染料のみで調製されたインクでは、装置内での気泡発生や記録に適した粘度がインクに得られない等の理由から、これらの不揮発性溶剤のインクへの使用は、インクジェット記録装置を効果的に作動させるために不可欠である。そこで、上述の不揮発性溶剤による問題を防止する上では、不揮発性溶剤のインク中での含有量を、インク滴が画像形成面に着弾して広がる領域内に存在するボアの総容積より小さい容積を不揮発性溶剤が占めるように設定するのが好ましい。

【0067】陽極酸化被膜におけるインク吸収性は、ボアの容積によって規定されるので、本発明におけるインクジェット記録の際のインク中の染料の打ち込み量は、画像形成面を構成している陽極酸化被膜の構造、特にボアの容積に応じて設定されるのが好ましい。例えば、図1に示した構造の陽極酸化被膜のセル径が約400オングストローム、ボアの径が約100オングストローム、ボアの深さが約10μmであり、400dpiの条件での記録の場合、一画素一辺は63μm程度となるので、この中には約240万個のセルが存在し、ボア一つ当りの内容積が約0.0008μm³となるので、一画素あたりのボアの総容量は約1900μm³となる。このボアの総容量を一画素の面積で割った値が受容高さであり、0.46μmとなる。この場合のインク中の染料濃度は受容高さによって規定される。単位インク滴当りの容量（吐出量）が30ngである場合には、受容高さ0.23μmは約3%の染料濃度になる。なお、着色度、着色部の反射O.D.という観点から鮮明な画像を得るには、受容高さは、0.2μm以上であることが好ましく、陽極酸化被膜の形成に当って、この受容高さを満足する膜厚、セル密度、ボアサイズが得られるように電解条件を設定するのが望ましい。

【0068】以上の様な条件設定において、インク滴吐出量が30ng、アルミニウム陽極酸化被膜の受容量が0.46μmであるとき、インク中に含まれる不揮発性

成分の許容量は前記被膜受容量以下であることが重要である。従って、6重量%以下の配合に抑えることによって、画像ブリードが抑えられることが判明した。

【0069】これは、セル及びボアの形状と、陽極酸化（アルマイト）被膜の膜厚によって決定される。つまり、膜厚が20μmほどであれば、約倍の配合まで可能であり、セル密度が高い場合、及び、ボアサイズが大きい場合は、更に配合率を上げることが可能である。ただし、一般的アルマイトにおいて約10%が上限で、5%以下で設定されることが望ましい。

【0070】また、不揮発性溶剤を完全に取り除くと、インクジェットヘッドの目詰りや発一性が悪くなり、かえって画像品位を劣化させる場合があり、前記範囲内で最適な配合比とすることが重要である。

【0071】前記不揮発性成分は、染料の他、ジェチレングリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、グリセリン及び尿素等で構成されるが、I/J（インクジェット）適性に優れ、アルマイトへの印字の悪影響がなければ、どのような溶剤及び添加物であっても良い。

【0072】さらに、前記揮発性成分は、バブルジェット記録においては、加熱によって発泡する溶剤であって、水、イソプロピルアルコール、アセトンやアルコール類であれば良く、I/J適性に優れ、アルマイトの印字への悪影響がなければどのような溶剤であっても良い。

【0073】この揮発性成分の蒸発速度は各溶剤の混合状態、60℃のドライ環境で、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{sec}$ の範囲であることが望ましい。この時のアルマイト表面に打ち込まれたインク滴が完全に蒸発する速度は数秒から数十秒の時間となり、1スキャンから数スキャン内にインク滴が乾くことになり、前に述べた様な間引き画像を複数回くり返して所望の画像を形成することによりニジミやブリードがなく高品位画像記録できることとなる。

【0074】インクジェット記録が終了したところで、画像形成面に形成された画像に対して、第3の工程、すなわち、画像が形成された陽極酸化被膜中のインクの溶剤成分を蒸発させてインクの染料成分を定着させる工程が行われる。

【0075】この第3の工程は、インク中に含まれる着色成分は、染料であって、他の成分はインクジェット記録時に必要な成分であって、アルマイト着色後には不要な成分である。従って、記録後インク中の染料がセル中におさまリ、被膜との染着反応が完了したら、速やかに不必要成分を除去することが必要である。

【0076】まず、効率良く染料と被膜の染着を行うために被膜自体を加熱し、反応を促進することが重要である。次いで、染料をセルのボア内に沈着させるために、インク中の揮発成分をできるだけ早く蒸発させ、染料をセル内に留めることが高品位の画像を形成する上で重要

である。

【0077】また、通常記録濃度を最大にとる様吐出量が設計されるため、染料はできるだけ被膜の受容量最大の値で設定されるが、ヘッドの吐出量はバラツキが多いため、被膜の受容量以上に打ち込まれるといった現象が生ずる。更に、画像形成上、多色のインクを同一箇所に打ち込むこともあり、染料自体も、不必要成分となり得るため、被膜に残ることがある。このように染料が被膜に残っていると、後続のアルマイトの耐食性を向上させるための封孔処理等でにじみ出し、画像品位を劣化させたり、そのまま使用しても、水、結露等の耐水性の必要な環境で同様ににじみ出しが生じ、画像品位は耐久性のないものとなってしまう。

【0078】以上のような記録後の不必要な成分を取り除く具体的方法の例を以下の述べる。

【0079】まず、インクジェット記録後のアルマイト被膜が形成されたアルミニウム板を下部より1000Wのヒートシート上を通過させながら上部より赤外線ランプ、500W×3で加熱し、約30cm/minの移動速度で通過させる。また、本例においては、Y、M、C、Bkの4色の重ね打ちを行ったため、後処理として、純水にて記録面を水洗し、余分な染料を除去し、乾燥させて記録物を得る。この後、約100℃に沸騰させた純水にこの記録物を10分間アルマイトの封孔処理を行って、その後、乾燥させて完成品とする。

【0080】以下、アルマイトのセル構造と打ち込みインク量の関係についてさらに詳細に説明する。

【0081】図1に示すアルマイトセル構造において、セルサイズ径をAμm、セル中に形成されるボアの径aμmとし、かつアルマイト被膜の厚みをLμmとする。ここで、アルマイトの各セルはほぼ正六角形状に配列されるため、セル表面積Scは、

【0082】

【外1】

$$Sc = \frac{3\sqrt{3}}{8} A^2 (\mu m^2)$$

となり、ボアの表面積Spは

【0083】

【外2】

$$Sp = \frac{\pi}{4} a^2 (\mu m^2)$$

となる。

【0084】従って、ボアの占める面積割合Cpは

【0085】

【外3】

$$Cp = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \left(\frac{a}{A}\right)^2$$

となる。

【0086】従って、図中バリアー層5を無視すれば単位面積当りのインク受容量高さRa(μm)は

【0087】

【外4】

$$Ra = L * Cp = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \left(\frac{a}{A}\right)^2 L (\mu m)$$

となる。

【0088】この時、打ち込むインク滴の体積をVd(μm³)、打ち込み面積をSd(μm²)とすると、打ち込まれた時の単位面積当りのインク滴の高さh(μm)は

$$h = Vd / Sd$$

となる。

【0089】また、この時不揮発性成分のインク内に占める体積比率をXとすると、乾燥後の不揮発性成分高さt(μm)は

$$t = XVd / Sd (\mu m)$$

となる。この高さtは前述のインク受容量高さRaを超えないことが重要で、

$$t \leq Ra$$

が成り立たないと、前述の説明のようにインクがあふれ画像品位が劣化してしまう。従って、

【0090】

【外5】

$$XVd / Sd \leq \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \left(\frac{a}{A}\right)^2 L$$

つまり、

【0091】

【外6】

$$XVd / Sd \leq 1.21 \left(\frac{a}{A}\right)^2 L$$

30 が成り立つよう混合比Xと、膜厚Lを選定することが重要である。また、一般的に、インクジェットにおいては、Vd/Sd=10μm、アルマイト被膜のa/A=0.25であるので、通常は、X≤0.0076L・

(L・は無次元)となる。

【0092】次に、上記の本発明の画像形成方法に用い得る記録装置の一例について説明する。

【0093】図13は、記録装置全体を示す模式的概略図である。図中、710は記録ヘッドで、400dpi、128ノズルのインクジェット記録ヘッドであり、

40 吐出量は1ドット当り25ngである。更に、Y(イエロー)、M(マゼンタ)、C(シアン)、Bk(ブラック)の4色分用の4つのヘッドが設けられ、ここでは各ヘッドのレジがメカ的に合わせ込まれており、4色の記録タイミングがヘッドの設定位置と被記録材の送り速度等により時間差が設けられており、4ヘッドの走査を通過することでフルカラーの画像を記録できるようにセットされている。701は、前述のアルミニウムまたはその合金の板もしくは箔からなる面に陽極酸化被膜を形成して画像形成面とした被記録材である。ストッカー71

1に複数枚被記録材701がセットされており、搬送機712によりベルトコンベアーに送られ、印字用トレー715に送り出される。714は、送りのための補助ローラである。

【0094】印字用トレー715に送られた被記録材701は、ポンプ716での吸引によりトレー上にしっかりと吸着固定される。715上の被記録材701が第1の処理工程(脱水、活性化工程)が行われる領域に送り込まれ、赤外線ランプ704からの赤外線の照射によって加熱され、被記録材701の有する陽極酸化被膜中に含まれる水分がとばされ、また脱水反応が行われるので被膜が活性化される。また、ファン704を回転させて送風することで、第1の工程における処理の効果をより促進させることができる。

【0095】717の送りモータで第1の処理工程の領域から被記録材が搬出されると、直ちに記録ヘッド710によるインクジェット記録が行われる。この第2の工程であるインクジェット記録には、ピエゾ方式や、静電方式など種々のインクジェット記録方式が利用できるが、高速記録を安定して行うことのできるバブルジェット方式が好適である。

【0096】また、画像形成方法としては、先に述べた間引き画像を複数回行って所望の画像を形成する方法が採用される。ここで用いるインクとしては、種々の組成のものが利用可能であるが、先に挙げたように染料の種類や、不揮発性溶剤の含有量を陽極酸化被膜用に適したものを選択して用いるのが好ましい。画像が記録された被記録材は、第3の工程の処理が行われる領域に直ちに搬送される。ここでは、画像が形成された陽極酸化被膜中に存在するインクの揮発性溶剤を蒸発、飛散させ、さらにインクの染料と該被膜を反応させて、染着を促進し、定着を確実なものとするために行われる。この装置では、ファンと赤外線ランプがセットになった加熱手段703によりこの第3の工程が行われる。なお、第3の工程では、インク中の染料の染着が目的であり、空気中の水分及び酸素と陽極酸化被膜とが反応して水酸化物の生成によって被膜中のボアが封鎖されることも染料の染着に好ましいプロセスであるので、第1の工程と異なり、必ずしもファンを作動させる必要はない。

【0097】以上の3つの処理工程を経た被記録材(記録画像を有する記録物)は、ベルトコンベアー20と送りローラ721を介してストッカー719に搬送され、ハンドラー718によって所定位置に収納される。

【0098】図示した例においては、被記録材701は板状形状のものであるが、これを搬送するトレー715は被記録材の形状に対応できるように適宜調節される。例えば、図1.4に示すようなスペーサー811等を用いることで円盤状の被記録材への記録にも対応可能となる。また、この装置は、被記録材の厚みに応じて記録ヘッドと被記録材の画像形成面との距離を調整する手段を

有していることが望ましい。

【0099】また、第1の工程や第3の工程における加熱効果を促進するためには、トレーにヒーター等の加熱手段を補助的に設けて、例えば被記録材を各処理前に加熱しておくことで、熱容量の大きな比較的大型の被記録材の処理にでも加熱効率を高めて効果的な処理が可能となる。

【0100】なお、加熱処理を行った際に、熱膨張によって寸法に狂いが生じ、記録の幅方向及び送り方向のずれが生じ、記録画像での白スジの発生や印字サイズのスレ等の問題が起る場合には、例えば図15に示すように、被記録材901の画像形成面の表面温度を温度センサー902で検知し、増幅器(Amp)で増幅し、これをA/Dコンバーター(A/D)でデジタル化してからコンパレータで予め設定された値と比較して、クロックの信号に対する最適ディレイ信号で記録ヘッド910とモータ903へ信号を送り、正しい位置に被記録材をセットできるように調整するシステムを用いるのが好ましい。

【0101】また、前述のようにアルミニウムまたはその合金の陽極酸化被膜では、被膜を構成するボアの封止率、膜厚、ボアサイズ、セル密度等によるインク受容量に対する影響が大きい。ところが、これらの被膜の特性は同一条件で形成された複数の被記録材間でもバラツキが生じ、第2の工程において同一条件で記録を行うと画質のバラツキ、特にロット間での画質のバラツキが発生する場合がある。このような場合には、陽極酸化被膜の記録の行われない部分に予め印字して、印字濃度、色間の濃淡のバランス等を前調査し、その結果をフィードバックして、記録ヘッドのバース幅、ヘッド温度、フルバース間の時間等を制御して吐出量を調整する制御手段を更に付加することでこのような問題を解決することができる。

【0102】また、被記録材を精度よく搬送させるために、被記録材の非印字領域にエッチングやプレスによって目印をマーキングし、その位置を適当な読取り手段で読取り、被記録材の位置を常に確認し、その位置によって搬送手段を制御してより精度よい搬送を行うこともできる。また、被記録材にソリ等がある場合には、ソリ等の補正のためにローラ等にソリを矯正する機能を付加しておくことも有効である。また、前記の目印が製品価値を損なうものであれば、印字後にシャーリングプレス等の手段によりこれを取り除けばよい。

【0103】このようにして画像が形成されたアルミニウムまたはその合金からなる部分を有する部材は、例えば屋内インテリア用であれば、そのままボア全部を封止せず、使用してもよく、屋外用で信頼性が要求されるものであれば、ボアの封止処理を別途施して製品とするのが好ましい。

【0104】

【発明の効果】本発明によれば、アルミニウム又はその合金の板もしくは箔の表面に形成された陽極酸化被膜に対し、インク滴の付与前において、上記脱水、及び活性化処理を行うことによりインクの染着性が向上し、更にインクの付与を間引き画像とし複数回記録する際、先に付与したインク滴に隣接して次のインク滴を付与する際は先に付与したインク滴の少なくとも重なる領域がほぼ定着し、インク中の染料を染着させてから隣接部に次のインク滴を付与し、先に付与したインク滴に重ねて次のインク滴を形成する際は、先に付与したインク滴がほぼ定着し、インク中の染料を染着させてから次のインク滴を重ねることにより、インク滲みのない画像が形成され最終的に陽極酸化膜に優れた画像性能を有する記録画像及びそれを備えた装飾アルミ板を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルミニウム又はその合金の陽極酸化被膜の構造を示す模式図。

【図2】陽極酸化被膜が形成された被記録材の保存例を示す図。

【図3】陽極酸化被膜が形成された被記録材の保存例を示す図。

【図4】陽極酸化被膜が形成された被記録材の保存例を示す図。

【図5】インクジェット用インクにおける溶剤の蒸発状態を示す図。

【図6】被記録材上への理想的な画像処理状態を示す図。

【図7】被記録材上への不適切な画像処理状態を示す図。

【図8】被記録材上に着弾したドットが凝集する様子を示す図。

【図9】被記録材上に着弾したドットがあふれてしまう様子を示す図。

【図10】被記録材上に本発明の画像形成方法を示す図。

【図11】被記録材上に本発明の画像形成方法を示す図。

【図12】本発明の間引き駆動を示す図。

【図13】本発明の画像形成方法を行う装置の模式的概略図。

*【図14】本発明の画像形成方法を行う装置に用いるトレーの構成を示す図。

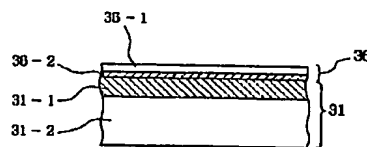
【図15】本発明の画像形成方法を行う装置における被記録材と記録ヘッドの位置合わせの際の被記録材の画像形成面の温度に応じた位置補正システムの一例を示す図。

【符号の説明】

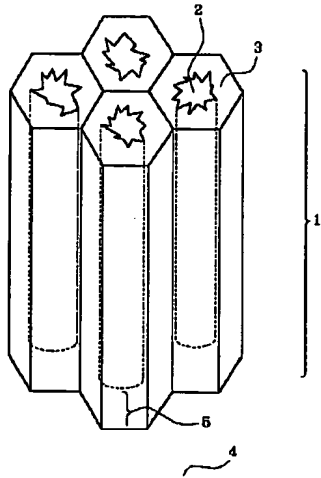
- 1 アルマイト被膜（陽極酸化被膜）
- 2 ポア
- 3 セル
- 4 アルミニウムまたはその合金からなる基部
- 5 バリヤー層
- 21 インク滴
- 22 陽極酸化被膜
- 23 アルミニウムまたはその合金からなる基部
- 31、901 陽極酸化被膜からなる画像形成面を有する被記録材
- 31-1 陽極酸化被膜
- 31-2 アルミニウムまたはその合金からなる基部
- 32 保管箱
- 33 N₂ブロー管
- 34 樹脂性袋
- 35 脱酸素剤
- 36 粘着テープ
- 36-1 プラスチックフィルム
- 36-2 粘着層
- 701、910 記録ヘッド
- 702 第1の工程が行われる領域
- 703 第3の工程が行われる領域
- 704 赤外線ランプ
- 705 ファン
- 711、719 ストッカー
- 712、718 ハンドラー
- 713、720 ベルトコンベアー
- 714、721 送りローラ
- 715 搬送トレー
- 716 吸引ポンプ
- 717、903 送りモーター
- 811 補助シート
- 902 温度センサー

*

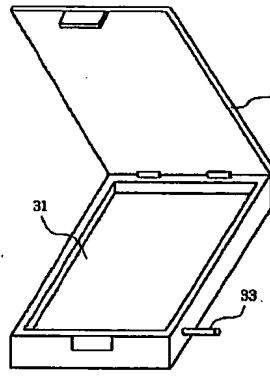
【図4】



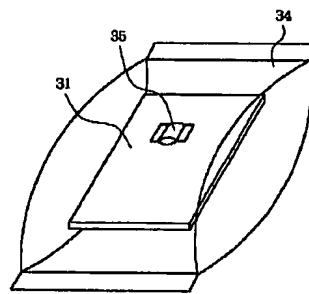
【図1】



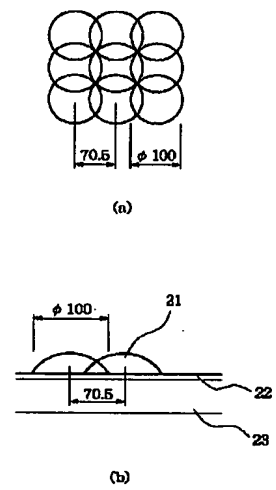
【図2】



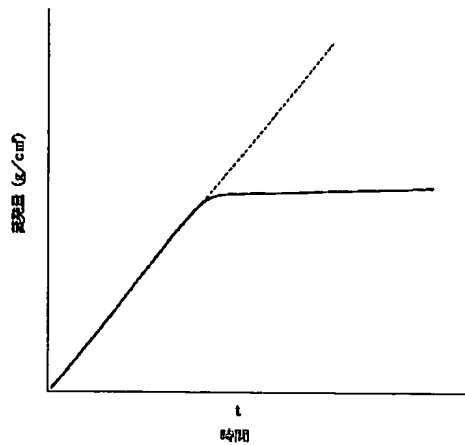
【図3】



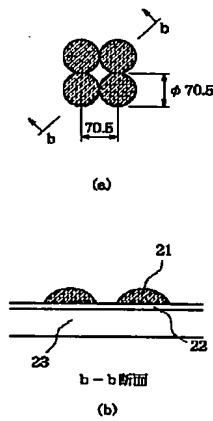
【図6】



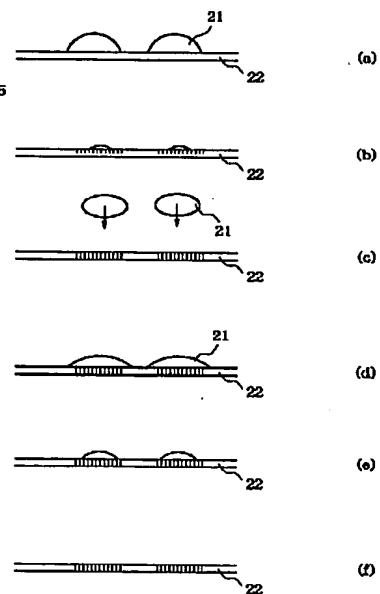
【図5】



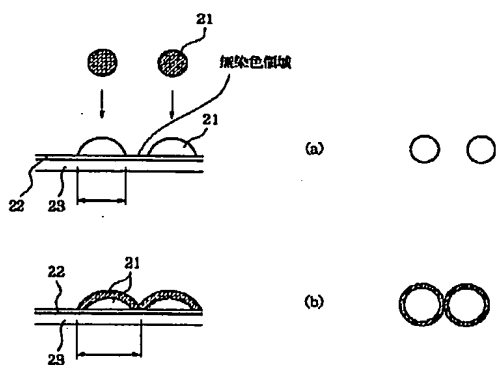
【図7】



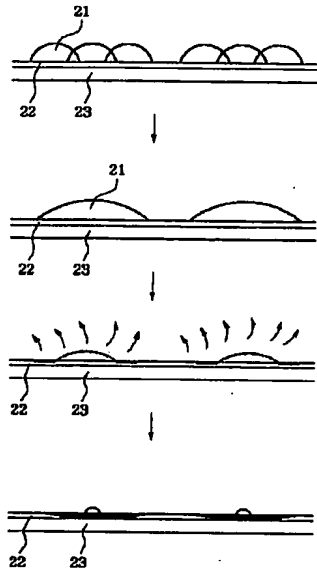
【図11】



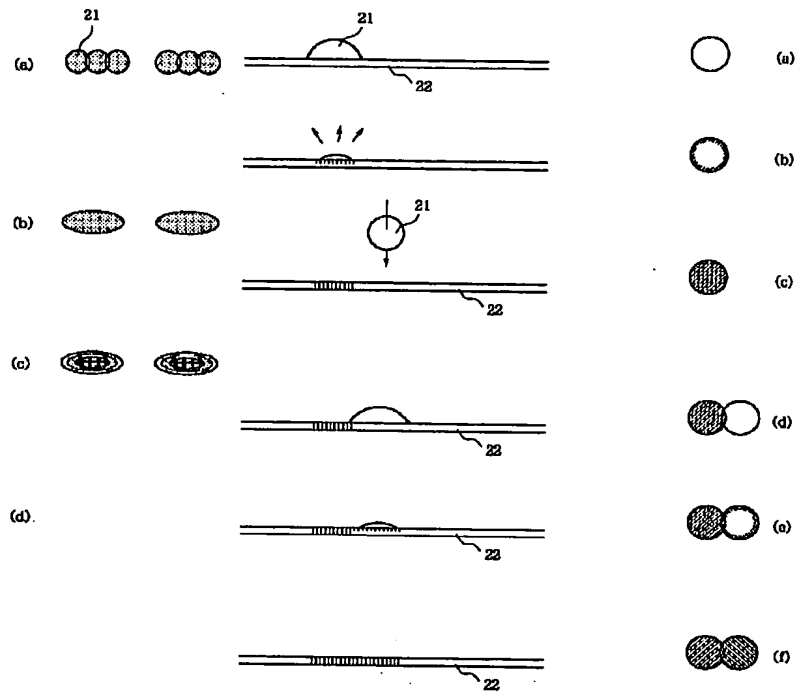
【図9】



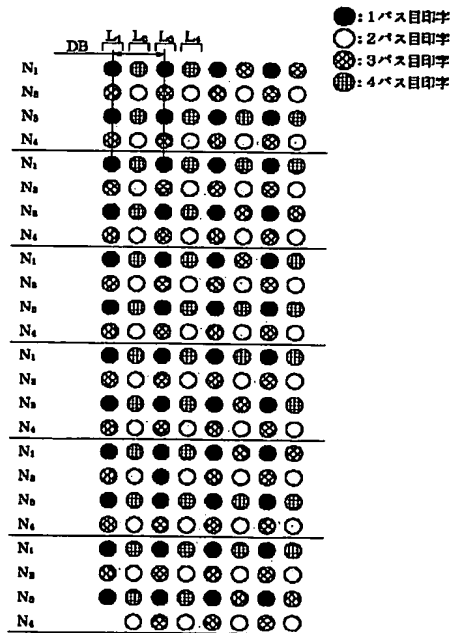
【図8】



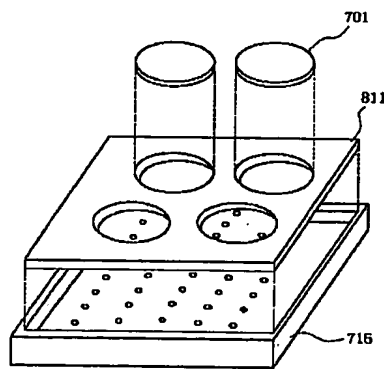
【図10】



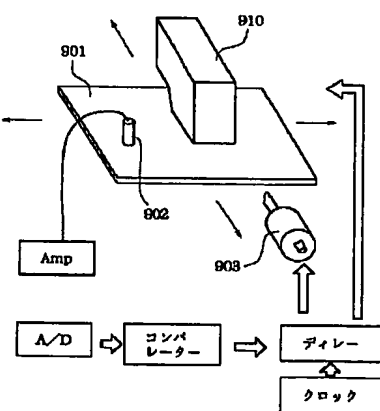
【図12】



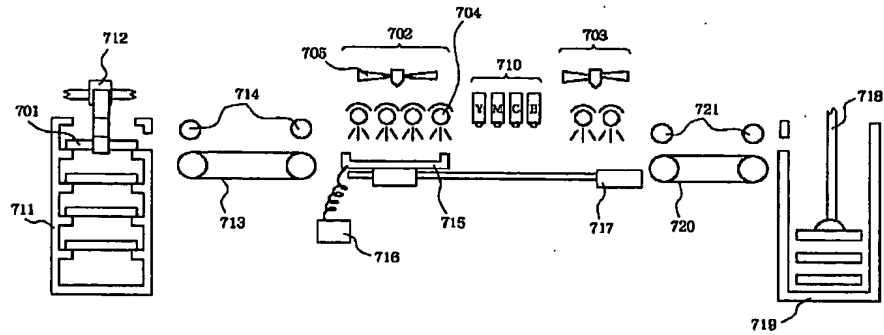
【図14】



【図15】



【図 1 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 4 1 J 2/485

29/00

B 4 4 C 1/14

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 J 3/12

29/00

M

G

H